

## REMARKS

Reconsideration is respectfully requested in view of the foregoing amendments and the following remarks.

Claims 32-42 have been amended herein and such amendments are supported by the as-filed specification. The pending claims now under consideration are 32-43.

The claims stand rejected under 35 U.S.C. § 103(a) over Ou et al. U.S. 4,655,842 in view of Walker, U.S. 3,325,340. This rejection is traversed.

It is respectfully submitted that the amended claims distinguish over the prior art applied by the Examiner since the combination of U.S. Patent 4,655,842 (Ou et al.) and U.S. Patent 3,325,340 (Walker) does not disclose or teach the use of intumescent *layered silicate* intercalation compounds with an increased volume of expansion and/or modified onset temperature, as an intumescent fire protection additive for the manufacture of flameproof materials, in particular for fireproof seals for perforations, openings and other orifices in walls, floors and/or ceilings of buildings.

In fact, the vermiculite dispersions disclosed in Ou et al. are a suspension of delaminated vermiculite platelets, which in view of their delamination, *are unable to expand* from heating and, therefore, *are no longer intumescent*. This becomes clear from the disclosure of claim 1 of the Ou '842 reference, which defines in the last step the following:

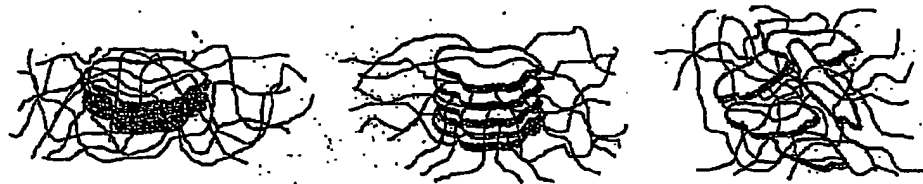
*"... subjecting the resultant swollen crystals while immersed in water to a shearing force to delaminate the vermiculite crystal and form a suspension of delaminated vermiculite platelets".*

The delamination of the vermiculite crystals results in a material that is no longer expandable and therefore does not have the necessary property of intumescence.

Accordingly, it cannot be used as an intumescent compound for fire protection and, specifically, cannot be used in accordance with the invention claimed herein.

To further substantiate this delamination of layered silicate, reference is made to the following publication: KU Kunststoffe, Jahrg. '91, (2001), pages 178-190, a copy of which is herewith enclosed. It comprises only the even numbered pages because the odd numbered pages comprise only advertisements.

Specifically, reference is made to Fig. 8 at page 184, the text of which beneath the picture translated into English reads as follows:



*Bild 8. Schichtsilikat-Compounds: konventionell gefüllte Kunststoffe (links), interkalierte (Mitte) und exfolierte (rechts) Nanocomposites auf Schichtsilikatbasis*

“Fig. 8, layered silicate-compounds, conventional filled plastics (left), intercalated (middle) and exfoliated (right) nanocomposites on the basis of layered silicate”.

As can be seen from Fig. 8, the drawing on the left shows a non-intercalated layered silicate. The drawing in the middle shows layered silicate intercalation compounds, wherein the intercalating compounds are inserted between the layers as the layered silicate, opening the layers to some extent but nonetheless, maintaining the layered structure. The exfoliated or delaminated material, shown on the right-side of said Fig. 8, demonstrates that the layers of the layered silicate have been completely separated from each other and are no longer present as defined layers arranged in stacks and, therefore, are no longer intumescent and cannot expand under the influence of heat.

Since U.S. Patent 4,655,842 (Ou et al.) clearly discloses the manufacture of a suspension of delaminated vermiculite platelets, its disclosure would be unable to direct one of ordinary skill in the art to the claimed invention, namely, that the intumescent

silicate intercalation compounds recited in claim 32 can be used as intumescent fire protecting additives.

Ou et al. '842 only discloses the use of a suspension of delaminated vermiculite platelets to form fire proofing coatings to upgrade fire and heat resistance of non-combustible fibers. However, it does not, by any stretch of the imagination, provide any teaching whatever that these compounds could be used as an intumescent fire protection additive, i.e., an additive which will, upon being heated by a fire, expand and provide the necessary fire protection by sealing perforations, openings, and other orifices in walls, floors and/or ceilings of buildings.

Even when it is disclosed in the description (col. 5, lines 21-27) of Ou et al. that the dispersions of said invention can also be used to form fire proofing coatings on combustible materials, such as cellulose fibers, and to upgrade the fire and heat resistance of non-combustible fibers, this fire proofing merely makes use of the inorganic character of the vermiculite platelets. By contrast, in the claimed invention **intumescent** layered silicate intercalation compounds are recited which due to the intercalating of the intercalate compounds provides an increased volume of expansion and/or a modified onset temperature, i.e., substantially improved **expansion** properties.

As can be seen from Applicants' examples, specifically the table at page 20 of the specification, the onset temperature, the standardized expansion volume, and the expansion rate can be modified to depend upon the type of intercalate compound which is introduced into the vermiculite starting material.

There is no teaching in the secondary reference to Walker which would in any manner serve to remedy the deficiencies in the teachings of Ou et al.

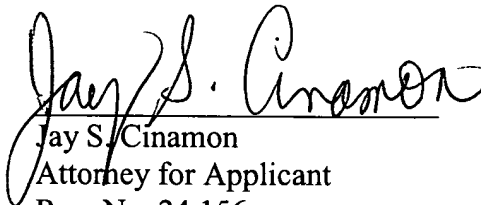
Since the combination of art applied by the Examiner would lead the skilled artisan in a direction which is totally and directly opposite to the claimed invention, namely, to delaminated vermiculite platelets, which in view of their delamination **are no longer expandable**, the subject matter claimed herein distinguishes over the art. Accordingly, the § 103(a) rejection has been overcome and should be withdrawn.

The issuance of a Notice of Allowance of claims 32-43 is respectfully solicited.

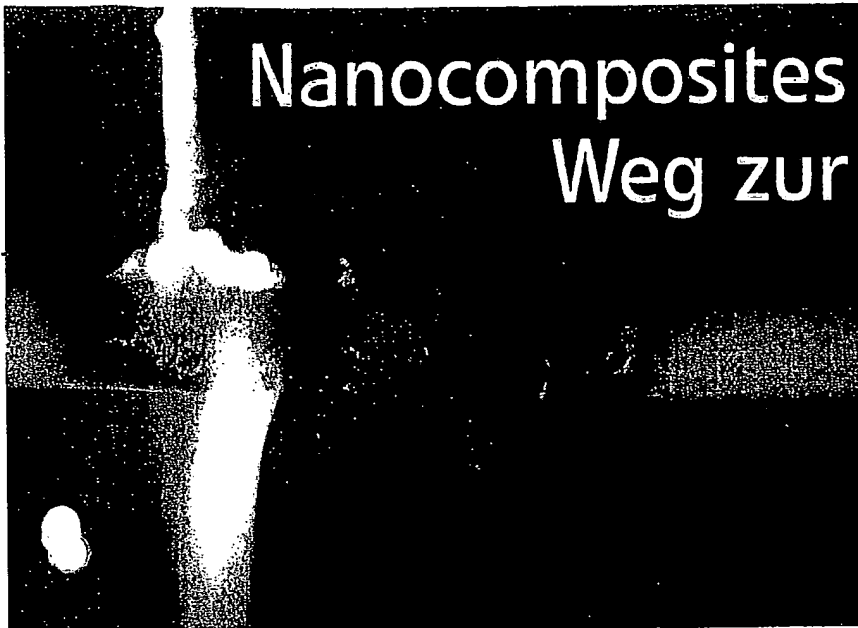
Please charge any fees which may be due and which have not been submitted herewith to our Deposit Account No. 01-0035.

Respectfully submitted,

ABELMAN, FRAYNE & SCHWAB  
Attorneys for Applicant

By   
Jay S. Cinamon  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 24,156

666 Third Avenue  
New York, NY 10017-5621  
Tel.: (212) 949-9022  
Fax: (212) 949-9190



# Nanocomposites – auf dem Weg zur Anwendung

Rolf Mülhaupt, Freiburg, Thomas Engelhardt und Norbert Schall, Moosburg

Neue Familien von Nanofüllstoffen und Nanocomposites erschließen brachliegende Leistungsreserven von Kunststoffen, Kautschuken und Dispersionen. Bereits geringe prozentuale Nanofüllstoff-Gehalte reichen aus, die Eigenschaftsprofile von polymeren Werk- und Effektstoffen massiv zu verändern. Das Anwendungsspektrum reicht von neuen Konstruktionswerkstoffen bis hin zu diversifizierten Funktionspolymeren.

Die Entwicklung von neuen polymeren Werk- und Effektstoffen mit Nanometer-Architekturen steht im Rampenlicht der Forschung und Entwicklung in industriellen und akademischen Laboratorien. Der Innovationsschub aus dem Nanokosmos hat bereits die ersten Hürden der industriellen Nutzenanwendungen erfolgreich überwunden. Vorbild ist die Natur, wo ungewöhnliche Eigenschaftskombinationen durch skelettartige Superstrukturen mit kokontinuierlichen anorganisch/organischen bzw. flexiblen/harten Phasen erzielt werden. Während der Prozess der Biomineralisierung in der Natur viele Jahre erfordert, ist es gelungen, ähnlich wirksame Superstrukturen mit Nanofüllstoffen in den für die Polymerverarbeitung üblichen Taktzeiten zu erzeugen. Werden statt Füllstoffen mit Mikrometerdimension Nanofüllstoffe eingesetzt, so erhöht sich die Zahl der Nanopartikel bei gleichem Volumengehalt an Füllstoff signifikant. Bei kugelförmigen Füllstoffen mit 1 µm Durchmesser sind 1 Mrd. Nanofüllstoffe mit

1 nm Durchmesser erforderlich, um den gleichen Volumengehalt zu realisieren. Wie in Bild 1 illustriert, dominieren bei Kunststoffen, die mit Nanofüllstoffen gefüllt sind (Nanocomposites), Grenzflächenwechselwirkungen, da im Unterschied zum konventionell gefüllten Kunststoff nahezu das gesamte Polymer

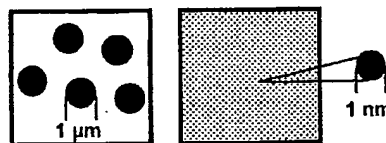


Bild 1. Vergleich von gefüllten Kunststoffen auf der Basis von Mikro- und Nanofüllstoffen mit gleichem Volumengehalt

an der Oberfläche der Nanofüllstoffe lokalisiert ist. Die Umwandlung von „Bulk“-Polymer in Grenzflächenpolymer eröffnet völlig neue Chancen, bereits bei geringen Nanofüllstoff-Gehalten die Eigenschaften von altbekannten Kunststoffen zu modifizieren.

Besonders interessant ist die Möglichkeit, durch Selbstorganisation, insbesondere von nadel- oder plättchenartigen Nanofüllstoffen mit hohem Längen-/Durchmesser-(Aspekt-)Verhältnis, skelettartige Architekturen (Perkolationsstrukturen) aufzubauen. Zentrale Herausforderung bei der Entwicklung von Nanocomposites ist die Steuerung der 3D-Architekturen sowie effiziente Dispergierung. Bilden sich große Agglomerate, so gehen die Nanocomposite-Eigenschaften verloren. Da Nanopartikel hohe spezifische Oberflächen aufweisen, kann die Agglomeratbildung bereits bei geringfügigen interpartikulären Oberflächenwechselwirkungen auftreten. Gelingen Dispergierung und Netzwerkerzeugung, werden Polymere effizient verstärkt. Beim Deformieren ist das gesamte Probenvolumen an den für die Energiedissipation an der Risspitze wesentlichen mikromechanischen Prozessen beteiligt (multiple plastische Deformationen). Durch erhebliche weitere Diffusionswege wird neben der Steifig-

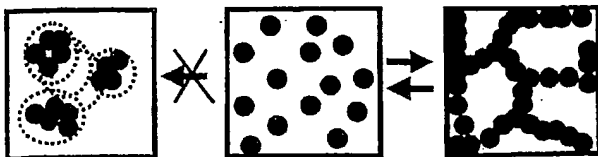


Bild 2. Scher- bzw. temperaturabhängige Netzwerkbildung aus dispergierten Nanopartikeln ohne irreversible Agglomeration führt zu Nanocomposites mit Matrixverstärkung und neuen Eigenschaftsprofilen

keits-Festigkeits-Wärmeformbeständigkeits-Schlagzähigkeits-Bilanz auch die Sperrwirkung gegen Permeationen von Gasen und Flüssigkeiten gesteigert. An ausgewählten Beispielen und Produkten werden Fortschritte bei der Nanocomposite-Entwicklung vorgestellt.

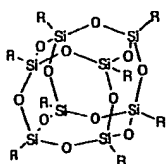
### Nanofüllstoffe und Nanocomposites mit Tradition

Nanofüllstoffe haben in der Polymer-technologie lange Tradition. Seit über hundert Jahren wird Ruß als Nanofüllstoff für die Matrixverstärkung von Kautschuken genutzt. Moderne Entwicklungen in der Kautschuktechnologie sind rußfreie, silikatische Kautschuk-Nanocomposites auf Basis gefällter Kieselsäuren (z.B. Ultrasil von der Degussa-Hüls AG) mit hoher spezifischer Oberfläche im Verbund mit vulkanisations- und grenzflächenaktiven Silan-Kupplungsreagenzien (z.B. Si69 von der Degussa-Hüls AG). Wie unten ausgeführt wird, bieten erst die durch Schereinwirkung während der Verarbeitung aus organophilen oder säureaktivierten Schichtsilikaten erzeugten Nanofüllstoffe neue Möglichkeiten für die Kautschukverstärkung über 3D-Netzwerkstrukturen. Die scherabhängige Netzwerkbildung (Bild 2) von pyrogenen Kieselsäuren (Aerosil von der Degussa-Hüls AG) sowie von Schichtsilikaten (Optigel und Tixogel von der Süd-Chemie AG) hat sich bei der Verarbeitung von Kleb- und Dichtstoffen, Lacken und Schmelzen bewährt, um Scherverdünnung (Thixotro-

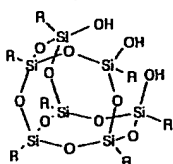
pie) zu bewirken. Diese etablierte chemische Nanotechnologie ermöglicht die Steuerung der Rheologie von Lösungen und Schmelzen und verhindert so z.B. bei Lacken und Klebstoffen das unkontrollierte Abtropfen.

In Polypropylenschmelzen und bei anderen semikristallinen Olefinpolymeren nutzt man die In-situ-Bildung von Netzwerkstrukturen aus Strängen mit Nanometer-Durchmesser, erhalten durch Selbstorganisation von z.B. Dihenzylidensorbitolen (Millard von Milliken Chemical Co.) für die Nukleierung der Polymerkristallisation. Diese Nukleierungsmittel wirken gleichzeitig als optische Clarifier, welche Steifigkeit und optische Transparenz simultan verbessern. Nicht-wässrige Dispersionen von polymeren Nanopartikeln in Reaktionsharzen, z.B. von reaktiven Silikon-Nanopartikeln dispergiert im Epoxidharz, finden seit einigen Jahren Anwendung, um die Schlagzähigkeit von Epoxidharzen zu erhöhen (z.B. Albidur der Firma Hanse Chemie). Ein breites Feld für Nanocomposites ist die Entwicklung von Keramikmaterialien und anorganisch-organischen Hybridmaterialien nach dem Sol-Gel-Verfahren, z.B. für kratzfeste Beschichtungen von Gläsern. Hier führte die Entwicklung zu einer Reihe, in wässrigen und organischen Medien dispergierbaren anorganischen Nanopartikeln. Beispiele sind synthetische, dispergierbare Aluminat (Böhmit)-Pulver (Pural, Disperal, Dispal) der Firma Condea, die jetzt der Firma Sasol Chemical Industries Ltd. angehört.

molekulares Silizium

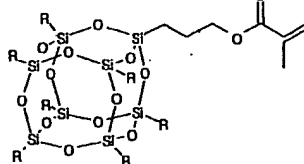


Pfropfmittel und Reagenzien



POSS-Silanol

polymerisationsfähige Monomere



POSS-Methacrylates

Bild 3. Polyoctahedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS-Technologie) für Nanocomposites (Bild: Hybrid Plastics, Fountain Valley, CA/USA)

### POSS und hypervernetzte Polymere

Um die in Bild 2 links illustrierten Probleme beim Dispergieren von Nanopartikeln zu lösen, wurden im letzten Jahrzehnt neue Wege beschritten: Es gelang sowohl anorganische als auch organische Moleküle mit Nanometer-Dimensionen und frei variablen Oberflächenfunktionalitäten herzustellen, die sich in der Kunststoffmatrix lösen und sich dort komplexeren Nanoarchitekturen verknüpfen lassen. Prominentes Beispiel für anorganische und organisch-anorganische Moleküle sind Silsesquioxane mit Nanometer-Dimensionen und einer eindrucksvollen Bandbreite von Oberflächenfunktionalitäten. Die in Bild 3 schematisch dargestellten Silsesquioxantypen werden von der Firma Hybrid Plastics in Fountain Valley, CA/USA, angeboten mit Handelsnamen wie z.B. POSS (Pseudo-Oligomeric Silsesquioxane), Molecular Silicas, FireQuench Nanoreinforced Polymers und Nanostructured Chemicals. In der Tat handelt es sich bei den Silsesquioxanen um Moleküle und die kleinsten, molekularen Bausteine der Silikatchemie. Es ist ein besonderes Verdienst der Gruppe um Lichtenhan, diese exotische, früher sehr schwer zugängliche und kostentensive Substanzklasse durch neue effizientere Verfahren verfügbar gemacht zu haben – mit Kosten, die je nach Produktionsvolumen und Typ durchaus unter 100 DM/kg angesiedelt sind.

POSS-Monomere sind als Öle, Wachse und Pulver verfügbar. Die Verarbeitung der POSS-Silikatmoleküle kann durch Schmelzcompoundieren, Polymerisation/Pfropfen und Beschichten erfolgen. Fast alle möglichen funktionellen Gruppen wurden an Silsesquioxane angehängt: Acrylate, Silane, Silanole, Olefine, Epoxide, Amine, Ester, Phenole, Styrol und Thiole. Als besondere Vorteile der POSS-Nanocomposites werden angepriesen:

- ▶ leichte Verarbeitung durch niedrige Viskositäten der Lösungen und Schmelzen von Silikatmolekülen,
- ▶ erhöhte Gebrauchstemperaturen,
- ▶ geringe Dichte,
- ▶ keine VOC (volatile organic compounds),
- ▶ Verträglichkeit beim Blenden mit vielen Polymeren,
- ▶ erhöhte Sauerstoffdurchlässigkeit,
- ▶ geringe Wärmeleitfähigkeit,

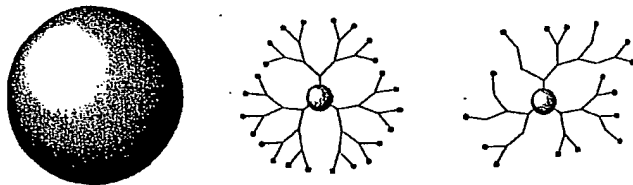


Bild 4. Konventionelle Nanopartikel (links) im Vergleich zu den Dendrimern (Mitte) sowie hyperverzweigten Polymeren (rechts) als molekulare Nanosysteme mit Nanometerdimensionen, Kern/Schale-Aufbau und hochfunktionalisierten Oberflächen

- thermooxidative Beständigkeit,
- Alterungsbeständigkeit,
- optische Transparenz,
- Abriebfestigkeit und
- Flammschutz.

Infolge des noch immer recht hohen Preisniveaus werden Anwendungen bei Hochleistungskunststoffen in Luft- und Raumfahrt sowie Elektronik und Biomedizin angestrebt. Die US Air Force entwickelt POSS-Nanocomposites auf Basis diverser Kunststoffe, um ihre Resistenz gegen energiereiche Strahlung im Weltraum zu verbessern. So soll sich bei Strahlungseinwirkung auf Polypropylen/POSS-Nanocomposites eine Silikat-Schutzschicht bilden, die weitere Beschädigung der Kunststoffmatrix verhindert. Für den Einsatz bei konventionellen polymeren Werkstoffen müsste das Preisniveau dieser molekularen Nanofüllstoffklasse weiter abgesenkt werden.

Seit Ende der achtziger Jahre sind baumartig verzweigte (Kaskaden)-Polymere mit variablen Endgruppen und Nanometerdimensionen verfügbar geworden. Man unterscheidet zwischen den perfekt verzweigten Dendrimern, wo bei jedem Polymerisationsschritt generationenweise Verzweigung eintritt, und den hyperverzweigten Polymeren. Im Unterschied zu den Dendrimern können die hyperverzweigten Polymere mit weitaus geringerem Synthesaufwand in einem Polymerisationsschritt erhalten werden (Bilder 4 und 5). Pionierarbeit in diesem Feld der chemischen Nanotechnologie wurde vom holländischen Unter-

nehmen DSM geleistet. Die höheren Generationen der von DSM produzierten Polytrimethylenimin-Dendrimern (Astramol von DSM) erfordern zahlreiche Cyanchylierungs-/Hydrierungsschritte, sind nur mit hohem Aufwand zugänglich und eignen sich allenfalls als

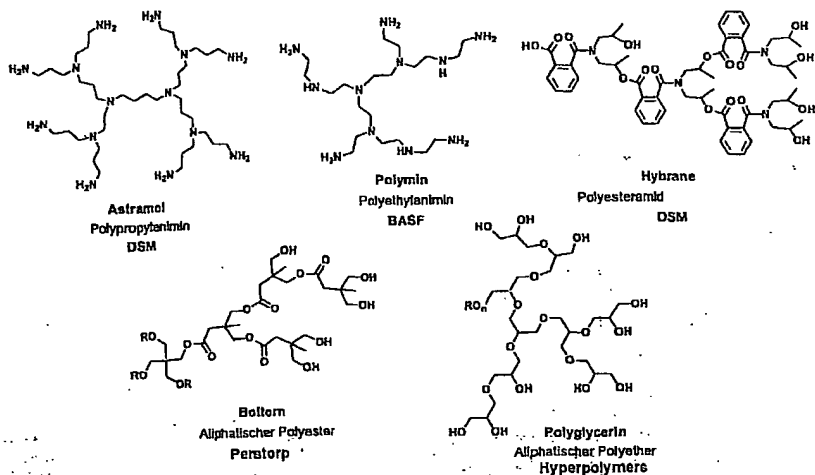


Bild 5. Kommerziell verfügbare hyperverzweigte Polymere als organische molekulare Nanosysteme (aus Platzgründen wurden nur die kleinsten Vertreter der einzelnen Substanzklassen abgebildet)

Träger für spezielle Arzneistoffe. Wesentlich effizienter ist die einstufige Herstellung von hochverzweigten Polyethylenimin (Polyimin von BASFAG), die weniger perfekt verzweigt sind, jedoch erhebliche Kostenvorteile bieten und bisher vorwiegend in der Papierausrüstung Verwendung finden. Kürzlich gelang es DSM, in einer Eintopfreaktion

aus Anhydriden und Diisopropanolamin über Oxazolinzwischenstufen direkt hochverzweigte Polyesteramid-Polyole (Hybrane von DSM) zu erzeugen. Das Anwendungsspektrum reicht von Lack- und Klebstoffrohstoffen bis hin zu Pigment- und Füllstoffdispergatoren, Tintenadditiven, Detergenzien und Kosmetika. Ähnlich vielseitig hinsichtlich Anwendungen sind Polyesterpolyole (Boltorn von Perstorp, Schweden), die für den Einsatz in der Duromerchemie maßgeschneidert wurden. Bereits geringe prozentuale Anteile expoxidfunktionalisierter hyperverzweigter Polyester können die Schlagzähigkeit von Epoxidharzen steigern, ohne die sonst üblichen massiven Steifigkeitsverluste in Kauf

nehmen zu müssen. Mit hyperverzweigten Polyesterpolyolen und Polyesteramiden haben molekulare Nanosysteme die Kosten-Leistungs-Grenzen eingehalten, die ihren Einsatz bei polymeren Werkstoffen auf breiter Front jetzt möglich machen.

Jüngstes Mitglied der Familie molekularer organischer Nanosysteme auf der Basis hyperverzweigter Polymere sind Polyglycerine (Bild 5). Bis vor wenigen Jahren waren die bioverträglichen und FDA-zugelassenen Polyglycerine von Solvay auf Dimere und Trimere sowie Oligomere mit sehr breiten Molmassenverteilungen beschränkt. In einem einfachen Einstufenverfahren konnte die Freiburger Firma Hyperpolymers GmbH durch ringöffnende Glycidolpolymerisation hochmolekulare flüssige Polyglyce-

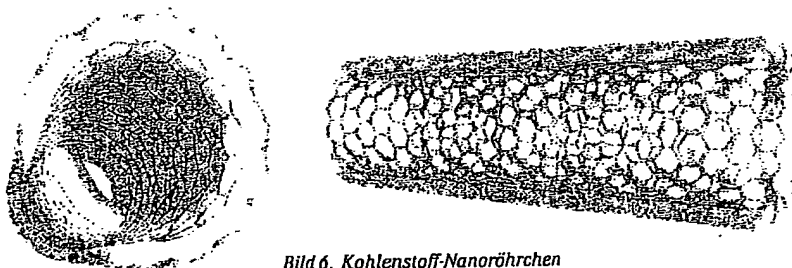


Bild 6. Kohlenstoff-Nanoröhrchen

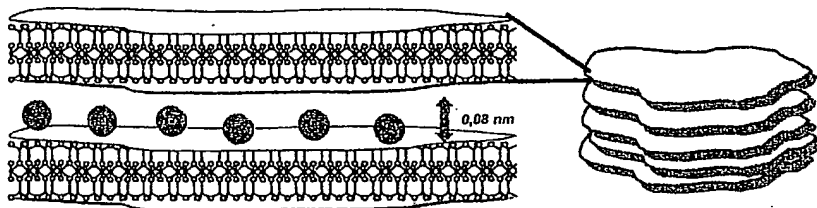


Bild 7. Natrium-Bentonit ist ein wasserquellbares Schichtsilikat, das aus Montmorillonit mit anionisch geladenen Schichten und Natrium-Kationen in den Zwischenschichten besteht

rine mit engen Molmassenverteilungen herstellen. Polyglycerine sind blokompaktibel und auch für den biomedizinischen Einsatz geeignet. Verestert man Polyglycerin mit Fettsäuren, so entstehen fettanaloge Verbindungen, die niedermolekulare Gäste einlagern und als Wirt-Gast-Systeme in verschiedenartigen Medien dispergieren werden können. So gelang es, neuartige Metallkolloide zu erzeugen, bei denen der Partikeldurchmesser von Metallkolloiden mit dem Polymerisationsgrad des Polyglycerinkerns ansteigt. Mustermengen sowie nach Kundenwünschen modifiziertes Polyglycerin werden von der Freiburger Firma Hyperpolymers GmbH angeboten.

### Kohlenstoff-Nanoröhrchen und exfolierte Schichtsilikate

Anisotrope Nanopartikel mit sehr hohem Aspektverhältnis sind für den Einsatz bei polymeren Werkstoffen besonders attraktiv. Da Inhalation von Nanonadeln die Gesundheit gefährden kann, wird nach neuen Wegen gesucht, anisotrope Nanofüllstoffe erst während der Verarbeitung zu erzeugen oder fest im Kunststoff zu verankern. Die Entwicklungen von Kohlenstoff-Nanoröhrchen und von exfolierten Schichtsilikaten waren in den letzten Jahren sehr erfolgreich. Die Firma Hyperion Catalysis International Inc. - auch bekannt als Nanotube Company - hat elektrisch leitfähige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Bild 6) durch Gasphasensynthese hergestellt und als Masterbatches unter dem Handelsnamen Fibril auf den Markt gebracht. Die Nanoröhrchen bilden fibrilläre Netzwerkstrukturen in der Kunststoffmatrix aus. Typische Anwendungsgebiete sind Benzintanks von Autos und Chipverpackungen, bei denen die elektrostatische Aufladung durch die Leitfähigkeit der Kohlenstoff-Nanoröhrchen verhindert wird. Zudem ermöglichen

mit Nanotubes leitfähig gemachte Kunststoffe das Lackieren von Formteilen mit elektrostatischen Verfahren ohne Oberflächenvorbehandlung oder Primer-einsatz erforderlich zu machen. Für den weiteren Erfolg dieser leitfähigen Kunststoff-Nanocomposites sind auch hier effizientere und preisgünstigere Herstellungsverfahren von Bedeutung.

Obwohl organophile Schichtsilikate seit vielen Jahrzehnten bekannt sind, haben erst die Arbeiten von Toyota-Research Ende der Achtziger Jahre zu einer Renaissance dieser Nanocomposite-Klasse geführt. Wichtiger Rohstoff sind wasserquellbare natürliche oder synthetische Schichtsilikate mit ionischen Schichtladungen. Industriell wichtigster Vertreter der quellfähigen Dreischichtsilikate ist Bentonit. Hauptkomponente des Bentonits ist, wie in Bild 7 darge-

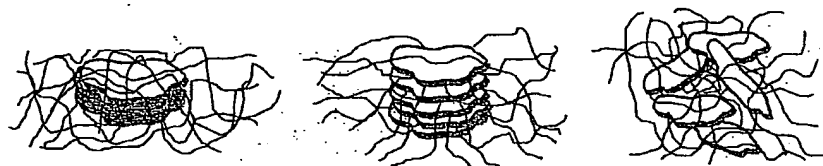


Bild 8. Schichtsilikat-Compounds: konventionell gefüllte Kunststoffe (links), interkalierte (Mitte) und exfolierte (rechts) Nanocomposites auf Schichtsilikatbasis

stellt, Montmorillonit. Da zweiwertige Fremdionen wie Eisen, Magnesium oder Alkalimetalle isomorph einige der dreiwertigen Al-Ionen in Aluminiumsilikat-Schichten ersetzen können, sind die individuellen Schichten anionisch geladen. Die Schichtladung wird durch Einlagerung insbesondere von Alkali- und Erdalkali-Kationen in die Zwischenschichten kompensiert. Die Gegenwart dieser Alkalikationen in den Zwischenschichten ist für die Quellung in Wasser verantwortlich, wo sich einzelne Schichten als Nanoplättchen ablösen und sich zu Kartenhaus- oder Band-ähnlichen Netzwerken organisieren lassen. Während, wie in Bild 8 dargestellt, konventionelle Füllstoffe im Polymer verkapselt

werden, dringen bei den quellbaren Schichtsilikaten Polymere in die Zwischenschichten ein (Interkalation) bis schließlich bei der Exfolierung die Nahordnung völlig verloren geht und individuelle Schichten mit ca. 1 nm Durchmesser, ca. 100 nm Weite und bis zu 1000 nm Länge (Aspektverhältnis 1000) abgelöst und im Kunststoff dispergiert werden.

Um die wasserquellfähigen Bentonite organophil und mit hydrophoben Kunststoffen verträglich zu machen und so die In-situ-Bildung und Dispersion von Nanofüllstoffen zu ermöglichen, wurden drei Verfahren entwickelt: (I) Organophile Silikatmodifizierung durch Kationenaustausch entweder in einem separaten Schritt oder während der Verarbeitung, (II) Zusatz von Dispergatoren oder Emulsionen zu unmodifizierten Schichtsilikaten, und (III) Säureaktivierung. Das erste Verfahren ist sowohl für den Kunststofferzeuger als auch den Verarbeiter von Interesse. Grundvoraussetzung für den effizienten Kationenaustausch ist die Quellbarkeit. Um den Kationenaustausch mit Alkylammonium-Kationen zu ermöglichen, muss der natürliche Bentonit vorher durch Ionenaustausch in den quellfähigen Natrium-Bentonit überführt werden, der dann in Wasser gequollen wird und in der wäss-

rigen Phase den Kationenaustausch mit kationischen Tensiden auf Basis von Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfonium-Tensiden eingeht. Erst durch diesen Kationenaustausch mit organischen Kationen werden die Schichten hydrophob und fallen aus Wasser aus. Der Füllstoff wird abfiltriert, getrocknet und gemahlen. Durch die organische Modifizierung werden die Schichten aufgeweitet. Vorausgesetzt, die Verträglichkeit von Organobentonit mit dem Polymer ist gewährleistet, erfolgt Diffusion der Polymermoleküle zwischen die Schichten und bei Schereinwirkung schließlich Exfolierung einzelner Schichten.

Von den Bentonitherstellern werden eine Reihe von organophil modifizierten



Füllstoff	Kationenaustausch	Glühverlust %	Feuchte %	Seicht-Blende g/l	Seicht-Abstand mm	Empfohlene Matrix
Nanofil 15	Distearyldimethylammoniumchlorid	35	< 2	440	2,8	EVA, gepropftes PP
Nanofil 948	Distearyldimethylammoniumchlorid	45	< 2	440	3,5	EVA, gepropftes PP
Nanofil 32	Stearilybenzyltrimethylammoniumchlorid	30	< 2	300	1,8	PBT, PET
Nanofil 919	Stearilybenzyltrimethylammoniumchlorid	35	< 2	460	2,0	PBT, PET
Nanofil 048	Stearilyamin	25	< 2	180	1,8	EVA, PA6, PA66, gepropftes PP
Nanofil 804	Stearilydihydroxyethylammoniumchlorid	30	< 2	130	1,8	PET, PBT, PUR
Nanofil 784	Aminododecansäure	20	< 2	180	1,7	PA 6, PA66, PA12

Tabelle 1. Nanofil Füllstoffe der Süd-Chemie AG auf Basis von Natrium-Bentonit

synthetischen Hektoriten und natürlichen Bentoniten angeboten, z.B. Cloisite von Southern Clay/USA, Nanomer von Nanocor, und Nanofil von der Süd-Chemie AG. Die neue Nanofil-Produktfamilie auf Basis organophiler Bentonite von der Süd-Chemie AG mit Empfehlungen zu deren Einsatz beim Compoundieren und bei der In-situ-Polymerisation ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei der Pro-

duktfamilie Somasif der Firma Co-op Chemical Co., Ltd., Japan handelt es sich um einen synthetischen Fluorhectorit (Fluormica), der durch Erhitzen von Talk mit  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  hergestellt wird und ein deutlich höheres Preisniveau aufweist. Durch die Notwendigkeit zur Aufreinigung werden auch bei den Bentoniten die Kosten im Vergleich zum natürlichen Bentonit deutlich angehoben. Hohe

Füllstoffkosten sind ein Nachteil der gegenwärtig üblichen Nanocomposites auf Basis organophiler Schichtsilikate (Tabelle 3). Beim Verarbeiten ist zu berücksichtigen, dass oberhalb von 200 °C – je nach Typ des organischen Kations – bereits thermische Zersetzung eintreten kann und Entgasung erforderlich ist. Bei unpolaren Polymeren spielen Haftvermittler eine wichtige Rolle, z.B. Zusatz

Verstehen Sie das noch: Erd- und Gaselektrode sind schon im Grund. Aber ein farbenreiches Interieur macht Ihre Autos unverwechselbar. Nutzen Sie das gesamte Farbspektrum! EPG-Verglasung hilft Ihnen dabei, denn die Polyvinylbutyral-Zwischenschicht in EPG-Verglasung absorbiert 95% der UV-Sonnenstrahlen. So bleichen Farben nicht mehr aus, Leder und Kunststoffe werden nicht beschädigt. Außerdem bietet EPG-Verglasung Schutz vor Einbruch, Lärm und Hitze im Wageninneren. Verschiedene Modelle von Audi, BMW, Lexus, Mercedes, Peugeot und Volvo sind bereits mit einer solchen Verglasung ausgestattet. Informieren Sie sich unter [www.solutia-autoglass.com](http://www.solutia-autoglass.com) oder rufen Sie (0 21 02) 70 96 - 33 an.

**SOLUTIA**

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geringe prozentuale Anteile an Schichtsilikat-Füllstoff reichen aus, Eigenschaftsprofile zu modifizieren;</li> <li>• Recyclingfähigkeit;</li> <li>• geringere spezifische Dichte;</li> <li>• glatte Oberflächen;</li> <li>• Erhöhung von Wärmeformbeständigkeit, Steifigkeit und Festigkeit, Schlagzähigkeit;</li> <li>• Sperrwirkung gegen Gase und Flüssigkeiten;</li> <li>• reduzierter Ausdehnungskoeffizient („low stress materials“);</li> <li>• Verbesserung der Langzeiteigenschaften</li> <li>• Kautschuke mit höherer Reißfestigkeit bei erhöhter Dehnung;</li> <li>• verbesserte Alterungsbeständigkeit</li> <li>• erhöhte Thermostabilität;</li> <li>• reduzierte Brennbarkeit ohne Halogenzusatz;</li> <li>• wasserlösliche Polymere werden wasserunlöslich;</li> <li>• flexible Polymere werden steif;</li> <li>• Steuerung des Bioabbaus, z.B. bei Polymilchsäure und Stärke</li> <li>• Fixierung und Dispersion von Farbstoffen und Additiven in Kunststoffen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kosten</li> <li>• Abnahme der Dehnbarkeit bei einigen Thermoplastblends;</li> <li>• Farbveränderung bei kationenaktivierten Bentoniten;</li> <li>• Scherabhängige Orientierung und Eigenschaften;</li> <li>• bisher kein vollwertiger Ersatz von Glas- oder Kohlefaserverstärkung</li> <li>• hoher Haftvermittlergehalt bei unpolaren Polyolefinen</li> </ul>

Tabelle 3. Status der Nanocomposit-Entwicklung

setzen dafür Calcium-Ionen in der Zwischenschicht. Bei vollständigem Auslaugen bleibt nur das Kieselsäureskelett übrig mit ähnlich hohen spezifischen Oberflächen wie bei der gefällten Kieselsäure. Durch Steuerung der Säureaktivierung konnte die Süd-Chemie AG die Füllstoff-Lücke zwischen gefällter Kieselsäure und den Schichtsilikaten schließen. Die leicht sauren Füllstoffe haben bis zu 400 m<sup>2</sup>/g spezifische Oberfläche und ermöglichen den Einsatz von konventionellen Haftvermittlern wie funktionalisierte Silane. Säureaktivierter Calcium-Bentonit gewinnt für die Compoundierung von thermoplastischen Elastomeren und Kautschuken an Bedeutung. Reiner unmodifizierter Calcium-Bentonit (Nanofil EXM1167, Tabelle 2) erweist sich als attraktiver neuer Multipurpose-Füllstoff.

Alternative zu den kationentauschfähigen Bentoniten und Hektoriten sind synthetische anionentauschfähige Füllstoffe wie Mg/Al-Hydroxide (Hydrotalcit).

Unmodifizierter Hydrotalcit (Sorbad von der Süd-Chemie AG) ist als Costabilisator für PVC und Füllstoff für Polypropylen bereits erfolgreich im Einsatz. Durch Anionenaustausch mit dem Natriumsalz der Stearinsäure oder carboxylathaltigen Dispergatoren können Schichten von Hydrotalciten aufgeweitet

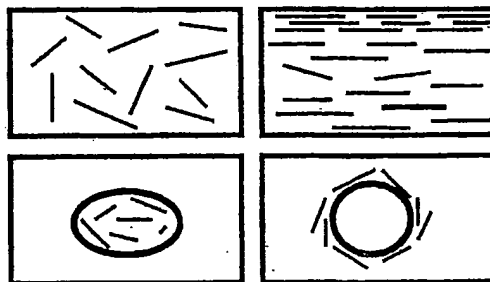


Bild 9. Einflüsse der Schichtorientierung: isotrope Nanocomposites (oben links), „Skin-Core“-Effekt und Oberflächenverstärkung (oben rechts), phasenselektives Füllen (unten links) und Grenzflächenverstärkung (unten rechts)

und in der Kunststoffmatrix dispergiert werden, ohne den Einsatz der thermisch weit weniger beständigen Ammoniumverbindungen zu erfordern. Intercalier-

und exfolierbare Hydrotalcite, deren Schichten mit langkettigen Carbonsäuren aufgeweitet sind, wurden als Nanofil 871 von der Süd-Chemie AG in den Markt eingeführt.

Waren Ende der Achtziger Jahre viele Nanocomposites noch auf die Herstellung durch In-situ-Polymerisationsverfahren, z.B. die hydrolytische Lactampolymerisation, beschränkt, so zeigen heute erfolgreiche Compoundierungsversuche, dass sich auch durch Schmelzcompounding ähnliche Eigenschaftsprofile wie bei der In-situ-Polymerisation erzielen lassen. Wichtige Parameter sind Silikattyp, Silikatmodifizierung, Haftvermittlerzusatz und Schereinwirkung. Wie beim Compoundieren von anderen anisotropen Partikeln bekannt ist, so beobachtet man auch bei den Schichtsilikat-Nanocomposites Orientierungseffekte. Schergradienten können Gradientenwerkstoffe erzeugen, wo an der Oberfläche eine stärkere Orientierung erzielt wird. Dies kann zum „Skin-Core“-Phänomen führen, wo bei der Zug-Dehn-Prüfung der Riss im Kern initiiert und der oberflächenverstärkte Kunststoff als Hülle abgelöst wird. Andererseits kann man diese Effekte auch nutzen, um gezielt Oberflächen zu verstärken. Variiert man bei Multiphasen-Polymeren die Verträglichkeit des polymeren Phasenvermittlers, so können die Schichtsilikate in einzelnen Phasen selektiv exfoliert (phasenselektives Füllen) oder an Grenzflächen orientiert werden („Grenzflächenverstärkung“). Die Orientierungseinflüsse sind in Bild 9 illustriert. Selektives Füllen und Nanoverstärkung von Blends bieten attraktive Chancen für Multiphasen-Polymere mit neuen Eigenschaftsprofilen. Erst heute beginnt man, diese Chancen konsequent auszuloten.

Die rasante Entwicklung der polymeren Nanocomposites auf Basis von Schichtsilikaten hat zu neuen Generationen von polymeren Werkstoffen geführt.

Die Flut der Patentanmeldungen sichert die Vollbeschäftigung von Patentanwälten in den nächsten Jahrzehnten. Vor- und Nachteile beim gegenwärtigen Entwicklungsstand sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Bei den Skelettstrukturen reichen bereits 4 bis 6 Gew.-% Nanofüllstoffanteil aus, ohne Beeinträchtigung der Oberflächengüte, recyclingfreundliche, polymere Nanocomposites zu erzeugen. Kennzeichen sind deutlich erhöhte Steifigkeit, Dimensionsstabilität, Wärmeform- und Thermostabilität, reduzierte Brennbarkeit und Sperrwirkung gegen Permeation von Gasen und Flüssigkeiten. Bei Kautschuken auf Basis von BR, SBR und Polyurethan gelang die Steigerung der Reißfestigkeit und simultane Erhöhung der Dehnbarkeit. Arbeiten von Prof. Gronski in Freiburg zeigen, dass Dämpfung und mechanische Hysterese von der Beschaffenheit der Grenzflächenadhäsion abhängig sind. Durch Optimierungen der Verträglichkeiten und Anbindung von Silikaten und Polymeren gelang es, bei Epoxidharzen und Acrylaten simultan Steifigkeit, Festigkeit, Wärmeformbeständigkeit, Thermostabilität und Brandverhalten zu verbessern.

Problematisch sind hohe Kosten bei den kationenmodifizierten Nanofüllstoffen sowie Farbbeeinträchtigungen bei der gleichen Füllstoffklasse. Es gelang bisher mit den thermo- und duroplastischen Nanocomposites in keinem Fall, die Leistung der glasfaser- und kohlefaserverstärkten Composites hinsichtlich Steifigkeit/Schlagzähigkeit zu erreichen – dennoch ist die Steigerung der Steifigkeit beachtlich und trägt zur Einsparung von Gewicht erheblich bei. Mit Nanofüllstoffen können verstärkte filigrane Formteile produziert werden. Zwar reichen 4 bis 6 Gew.-% eines organophilen Schichtsilikats nicht aus, das Brennen ohne weitere Zusätze zu unterbinden, doch bieten sich Chancen für kombinierte Flammschutzsysteme und die Möglichkeit durch die Bildung von skelettartigen Superstrukturen das Abtropfen brennender Kunststoffe zu unterbinden. Bei vielen Anwendungen der Nanocomposites auf Schichtsilikatbasis stehen funktionelle Eigenschaften im Vordergrund. Durch die Orientierung der Silikat-Nanoplättchen kann die Barrierewirkung deutlich verbessert werden. Durch die von Professor Camino als „Labyrintheffekt“ be-

zeichnete Wirkung der Silikatskelette bei Nanocomposites werden Sauerstoffdiffusion und Diffusion der Brandgase stark reduziert, und so bei unvollständiger Verbrennung der Aschegehalt erhöht. Nach Angaben von den Kabelwerken Eupen/Belgien und der Süd-Chemie AG können bei Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, die keinen zusätzlichen Phasenvermittler für die Dispersion erfordern, durch Zusatz organophiler Schichtsilikate der Anteil des konventionellen Flammenschutzmittels Aluminiumhydroxid reduziert werden (Titelbild). Schichtsilikate sind keine Billig-Extender sondern Additive, die im Verbund mit Kunststoffen und anderen Additiven neue Eigenschaftsprofile erzeugen.

### ■ Breites Anwendungsspektrum

Die Vielseitigkeit von Nanocomposites und Schichtsilikat-Nanofüllstoffen wird deutlich durch Entwicklungen der Planomers-Technologie im holländischen TNO-Forschungsinstitut in Eindhoven. Nach Dr. Hartmut Fischer nutzt die Planomers-Technologie organophil modifizierte Schichtsilikate für eine Reihe von Anwendungen. Der Zusatz organophiler Schichtsilikate zu Stärke („grüne Nanocomposites“) machen Stärke-Werkstoffe und Stärkefolien resistent gegen Wassereinwirkung ohne Zusatz von Hydrophobierungsmitteln. Bei Lacken werden Schichtsilikate mit Farbstoffen beladen, die wirkungsvoll mit den Schichtsilikaten in der Acrylatmatrix dispergiert werden. Die erhaltenen nanoverstärkten Lacke sind hochtransparent und UV-beständiger.

Die Immobilisierung von Farbstoffmolekülen auf den Silikatschichten, z.B. von Methylenblau, bewirkt erheblich verbesserte UV-Stabilität der Farbstoffe und hohe Lösemittelbeständigkeit. In zahlreichen Arbeitsgruppen werden Schichtsilikate und Nanocomposites für die Herstellung von Funktionsmaterialien eingesetzt. Bei Polymer-Polyelektrolyten für Batterien von Brennstoffzellen erhöhen Schichtsilikat-Nanocomposites Dimensionsstabilität, Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit sowie Barrierewirkung. Hier bieten sich viele neue Ansätze für die Zukunft. Nanocomposites auf Schichtsilikatbasis etablieren sich als neue Additive für Polymere mit erhöhter Wertschöpfung.

### ■ Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich SFB 428 „Strukturierte Makromolekulare Netzwerksysteme“) sowie dem Bundesminister für Bildung und Forschung (Projekt No. 0311059B9) für die Förderung der Arbeiten über polymere Nanocomposites. Sie danken auch Dr. R. Haag für das Zeichnen der Strukturformeln verzweigter Polymere.

### ■ Die Autoren dieses Beitrags

Prof. Dr. Rolf Mülhaupt ist geschäftsführender Direktor des Freiburger Materialforschungszentrums der Albert-Ludwigs Universität Freiburg. Seine Forschung befasst sich mit neuen Polymeren und Materialverbunden, Katalyse, reaktive Verarbeitung, Nanocomposites und Spezialkunststoffen.

Dr. Thomas Engelhardt, geb. 1956, ist bei der Süd-Chemie AG, Moosburg, in der strategischen Forschung der Division Adsorbentien und Additive tätig und leitet dort das Projekt Kunststoff Nanocomposites.

Kontakt: [thomas.engelhardt@sud-chemie.com](mailto:thomas.engelhardt@sud-chemie.com)

Dr. Norbert Schall, geb. 1953, leitet die Abteilung Forschung und Entwicklung der Süd-Chemie AG sowie seit 1999 den neuen Geschäftsbereich Kunststoffadditive.